Über einige neue Fällungsmethoden.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Erik Schirm

aus Breslau.

ACAD. MED. BAT. BIBL.

Tag der Promotion: 1. August 1910.

220

Referenten:

Prof. Dr. **Fischer.**

Prof. Dr. **Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meinen lieben Eltern.

Inhaltsverzeichnis.

I. Ueber die Fällung des Aiuminiums, Chroms und Eisens mit Ammoniumnitrit.
II. Ueber die Fällung des Eisens mit Hydrazinhydrat.
III. Ueber eine neue Fällungsmethode für diejenigen Metalle, welche mit Ammoniak komplexe Salze zu bilden vermögen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0218

I. Ueber die Fällung des Aluminiums, Chroms und Eisens mit Ammoniumnitrit[1].

Einleitung.

a) Bisherige Methoden.

Bis heute gibt es eigentlich nur eine allgemein anwendbare Methode, Aluminium, Chrom und Eisen quantitativ in Form der Hydroxyde abzuscheiden, nämlich die Fällung mit Ammoniak. Jeder, der Bestimmungen nach dieser Methode ausgeführt hat, kennt die praktischen Schwierigkeiten, die dabei zu überwinden sind. Die Niederschläge sind außerordentlich voluminös, lassen sich daher nur schwierig auswaschen, neigen in hohem Maße dazu, andere in der Lösung befindliche Substanzen mitzureißen, und gehen außerdem leicht kolloidal durchs Filter. Alle diese Mängel wurden nun durch die Kaliumjodid-Jodatmethode von A. Stock[2] beseitigt. Die Methode beruht darauf, daß einerseits die Lösungen von Al, Cr und Fe hydrolytisch gespalten, anderseits Jodwasserstoff- und Jodsäure nebeneinander nicht beständig sind, sondern sofort unter Jodabscheidung zerfallen. Diese letztere Reaktion tritt also ein, wenn man zu einer Aluminium- bezw. Chrom- oder Eisenlösung eine Lösung von KJ und KJO_3 hinzufügt, und gelangt erst zum

1. Chem. Ztg. 33; 877—78 (1909).
2. Ber. d. chem. Ges. 1900, Bd. 33, S. 548.

Stillstand, wenn alles Metall als Hydroxyd ausgefallen ist. Das ausgeschiedene Jod wird dann durch $Na_2S_2O_3$ wieder in Lösung gebracht und der Niederschlag filtriert. Die Hauptreaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2AlCl_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 6KCl + 6J.$$

Die nach dieser Methode erhaltenen Niederschläge sind beträchtlich feinflockiger und dichter als die mit Ammoniak erzeugten, lassen sich recht gut auswaschen und gehen während des Auswaschens niemals wieder kolloidal in Lösung; trotzdem hat die Methode wesentliche Nachteile. Einmal erschwert der hohe Preis der Jodpräparate eine Anwendung in größerem Maßstabe, dann aber ist die Methode etwas umständlich in der Ausführung, vor allem aber in ihrer Anwendbarkeit beschränkt und darin der Ammoniakmethode unterlegen. Diese letztere ist daher auch heute noch, wo es sich um Trennungen des Al, Cr und Fe von den Alkalien und Erdalkalien ($Ba(JO_3)_2$ ist unlöslich) handelt, allein brauchbar.

b) Vorversuche.

Bereits im Winter 1906/07 versuchte daher der Verfasser, das Jodid-Jodatgemisch durch andere Kombinationen zu ersetzen. Zunächst wurde das schwerlösliche und teure Kaliumjodat durch das leichtlösliche und wohlfeilere Natriumnitrit ersetzt, wodurch sich die Reaktion folgendermaßen gestaltete:

$$2AlCl_3 + 3KJ + 3NaNO_2 + 3H_2O =$$
$$2Al(OH)_3 + 3KCl + 3NaCl + 3J + 3NO.$$

Es wird also hierbei die Hälfte des Jods gespart, ohne daß sich die Qualität des Niederschlages im geringsten änderte. Die Analysenresultate waren durchaus befriedigend. Nun wurde der Versuch gemacht, auch das Kaliumjodid durch eine geeignete Substanz zu ersetzen, dadurch das Jod ganz auszuschalten und gleichzeitig eine zweite Reaktion entbehrlich zu machen. Die bekannte Reaktion der salpetrigen Säure mit Harnstoff:

$$2HNO_2 + CO(NH_2)_2 = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$$

brachte den Verfasser auf den Gedanken, ein Gemisch von Natriumnitrit und Harnstoff als Fällungsmittel zu verwenden:

$$2AlCl_3 + 6NaNO_2 + 3CO(NH_2)_2 = 2Al(OH)_3 + 6NaCl + 6N_2 + 3CO_2 + 3H_2O.$$

Es wurde also zu einer verdünnten, möglichst neutralen Al- (bezw. Cr- oder Fe-) Lösung eine Lösung von $NaNO_2$ und $CO(NH_2)_2$ hinzugefügt und gekocht, bis die N- und CO_2-Entwicklung aufhörte. Nach dem Absitzen wurde der Niederschlag in der üblichen Weise filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen usw. Auch diese zweite Abänderung ergab gute Resultate, und damit wurden die Untersuchungen einstweilen abgeschlossen, um erst im Herbst 1908, hauptsächlich auf Anregung von Dr. A. Stähler, vom Verfasser wieder aufgenommen zu werden. Es wurde zunächst versucht, den Harnstoff bei der Reaktion wegzulassen und die Fällung lediglich mit $NaNO_2$ auszuführen, in der Erwägung, daß die salpetrige Säure bei Siedehitze in Stickoxyde und Wasser zerfällt:

$$2AlCl_3 + 6NaNO_2 + 3H_2O =$$
$$2Al(OH)_3 + 6NaCl + 3NO + 3NO_2.$$

Einige quantitative Bestimmungen fielen ganz den Erwartungen entsprechend aus und bestätigten die Untersuchungen Gillett Wynkoops[3], der bereits im Jahre 1897 gezeigt hatte, daß Al, Cr und Fe aus ihren Lösungen durch $NaNO_2$ vollständig gefällt werden, und diese Methode zur qualitativen Trennung dieser drei Metalle von anderen empfahl, ohne die quantitativen Verhältnisse weiter zu verfolgen. Diese Literaturstelle war dem Verfasser seinerzeit entgangen; sonst wären wahrscheinlich die eben erörterten Vorversuche unterblieben. Dennoch glaubte der Verfasser, sie hier anführen zu sollen, um den Gedankengang, der ihn zu der endgültigen Fassung seiner Fällungsmethode leitete, anschaulich zu machen.

Fällung mit Ammoniumnitrit.

a) Vorteile dieser Methode.

Es lag nun der Gedanke nahe, daß Natriumnitrit durch Ammoniumnitrit zu ersetzen und dadurch den Hauptnachteil der Jodid-Jodatmethode, die beschränkte Anwendbarkeit, zu beseitigen. Die Befürchtung, die Methode könnte an dem in der Hitze eintretenden Zerfall des Ammoniumnitrits in Stickstoff und Wasser scheitern, erwies sich als grundlos. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits, zumal in verdünnter Lösung, ist nicht beträchtlich genug, um störend zu wirken. Durch die Vermeidung unflüchtiger Bestand-

3. Journ. Americ. Chem. Soc. 1897, Bd. 19, S. 434—436.

teile im Fällungsmittel, das ja schon durch einfaches Kochen größtenteils zerstört werden kann, erlangt die Methode die gleiche Anwendbarkeit wie die Ammoniakfällung und bietet außerdem die gleichen Vorteile wie die Jodid-Jodatmethode, was die Beschaffenheit des Niederschlages anbelangt.

b) Ausführung der Fällung.

Die Flüssigkeit, die 0,1—0,2 g der Metalle enthalten soll, wird bei Gegenwart überschüssiger Säure mit Ammoniak neutralisiert, soweit dies ohne Bildung eines Niederschlages möglich ist, und dann auf etwa 250 ccm verdünnt. Man fügt jetzt, gleichgültig ob in der Kälte oder in der Hitze, 20 ccm einer 6 %igen Ammoniumnitritlösung* hinzu und erhitzt über freier Flamme so lange zum Sieden (Becherglas mit Uhrglas bedeckt), bis der Geruch nach Stickoxyden verschwunden ist. Nach $^1/_1$- bis $^1/_2$stündigem Absitzen auf dem Wasserbade wird der äußerst feinflockige, sich meist in einer Schicht von wenigen Millimetern Höhe absetzende Niederschlag (nur das $Al(OH)_3$ ist etwas voluminöser) zunächst durch ein- bis zweimalige Dekantation mit heißem Wasser ausgewaschen, dann auf ein 11 cm-Filter gebracht, wo das Auswaschen vollendet wird — dies nimmt bei Chrom 7—10 Minuten in Anspruch, bei Eisen und Aluminium etwas mehr — getrocknet, im Rose-Tiegel samt Filter verbrannt, geglüht und gewogen. Enthält die ursprüngliche Lösung mehr als 1 %

* Präparat der Firma C. A. F. Kahlbaum. Ein geringer Gehalt an Barium ist durch Zusatz von etwas $(NH_4)_2SO_4$ und Filtration zu entfernen. Die genannte Firma liefert das NH_4NO_2 auch bariumfrei (ammoniumsulfathaltig).

Ammonsalze (auf 250 ccm berechnet), so ist infolge der hydrolytischen Spaltung und schwach sauren Reaktion der letzteren die Fällung auch bei längerem Kochen nicht vollständig. In diesem Falle fügt man nach dem Wegkochen der Stickoxyde tropfenweise Ammoniak zu der Flüssigkeit, bis eben der Geruch danach bestehen bleibt, läßt auf dem Wasserbade absitzen und verfährt weiter wie oben. Die Qualität des Niederschlages wird durch dieses nachträgliche Ausfällen der geringen, noch in Lösung gebliebenen Substanzmenge in keiner Weise ungünstig beeinflußt. Beträgt die Menge der Ammonsalze mehr als 2% (5 g in 250 ccm), so tritt unter Umständen überhaupt keine Fällung ein; fügt man auch in diesem Falle nach dem Wegkochen der Stickoxyde Ammoniak hinzu, bis die Fällung vollständig ist, so ist zwar der Niederschlag erheblich voluminöser als sonst, läßt sich aber immer noch besser filtrieren und auswaschen als der lediglich mit Ammoniak erzeugte Niederschlag, was wohl auf der Wirkung der den Niederschlag zerstäubenden Stickstoffentwicklung beruht.

c) Analysenresultate.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate der Analysen zusammengestellt. Die unter „angewandte Substanzmenge" angeführten Zahlen sind, da es sich hier um die Prüfung einer gravimetrischen Methode handelte, Mittelwerte aus drei Bestimmungen nach der Ammoniakmethode.

Tabelle 1.

Metall	Substanzmenge angew.	Substanzmenge gef.	Differenz
I. Aluminium (als $Al_2(SO_4)_3 . 18H_2O$)	0,1026	1. 0,1029	+ 0,0003
		2. 0,1033	+ 0,0007
		3. 0,1038	+ 0,0012
II. Chrom (als $K_2Cr_2O_7$ mit SO_2 reduziert)	0,2011	1. 0,2009	— 0,0002
		2. 0,2002	— 0,0009
		3. 0,2000	— 0,0011
III. Eisen (als $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 . 6H_2O$)	0,1130	1. 0,1132	+ 0,0002
		2. 0,1127	— 0,0003
		3. 0,1119	— 0,0011

Bemerkenswert ist, daß die Chromwerte wie bei der Jodidjodatmethode sämtlich niedriger liegen als die Werte der Ammoniakmethode. Die letzteren sind bekanntlich regelmäßig zu hoch im Vergleich mit den Titrationswerten infolge von Chromatbildung beim Glühen durch mitgerissenes Alkali. Dieser Fehler wird also durch die Fällung mit NH_4NO_2 zwar nicht gänzlich behoben — auch hier gibt das geglühte Cr_2O_3 an Wasser Spuren von K_2CrO_4 ab —, aber doch wesentlich gemildert.

d) Schlußbemerkungen.

Die eben erörterte Fällungsmethode besitzt neben ihren großen Vorzügen einen nicht unwesentlichen Nachteil insofern, als sie, wie schon erwähnt, bei Gegenwart größerer Ammonsalzmengen wenigstens teilweise versagt. In diesem Falle tritt nämlich ein meßbares Gleichgewicht

$$Al(OH)_3 + 3NH_4Cl \rightleftarrows AlCl_3 + 3NH_4OH \text{ ein,}$$

das sich mit wachsender Ammonsalzkonzentration soweit

nach rechts verschiebt, daß überhaupt keine Fällung eintritt. Bei den Vorversuchen, bei denen statt des Ammoniumnitrits Natriumnitrit verwandt worden war, wurde eine derartige Störung der Fällung durch Ammonsalze nicht beobachtet. In diesem Falle bildet sich nämlich ein zweites Gleichgewicht

$$NH_4Cl + NaNO_2 \rightleftarrows NH_4NO_2 + NaCl,$$

welches schon bei gewöhnlicher Temperatur infolge der unmerklichen hydrolytischen Spaltung des Chlornatriums so gut wie ganz nach rechts verschoben ist, von dem aber bei Siedetemperatur infolge des daselbst stattfindenden Zerfalls des Ammoniumnitrits nur die letzte Komponente übrig bleibt. Bei Gegenwart einer genügenden Menge von $NaNO_2$ werden also die Ammonsalze gänzlich zerstört. Leider verliert jedoch die Methode durch die Einführung von fixem Alkali statt des Ammoniums viel von ihrer allgemeinen Anwendbarkeit, indem in diesem Falle Alkalibestimmungen im Filtrat nicht mehr möglich sind. Einen Ausweg bieten hier die bisher zu analytischen Zwecken so gut wie noch gar nicht herangezogenen quartären organischen Ammoniumbasen, die bekanntlich in ihrem chemischen Verhalten den Alkalimetallen durchaus analog sind. Im dritten Teile dieser Arbeit wird die Anwendbarkeit der genannten Basen, speziell des Trimethylphenylammoniums, in der analytischen Chemie am Beispiel einer Zinkfällung erwiesen werden. Aber auch die Fällung des Aluminiums, Chroms und Eisens mit Trimethylphenylammoniumnitrit bei Gegenwart von Ammonsalzen wäre einer Durcharbeitung wert; der Erfolg dürfte nach den bisherigen Erfahrungen bereits als gesichert zu betrachten sein.

Versuche zur Trennung des Aluminiums, Chroms und Eisens von Mangan und Zink mittelst Ammoniumnitrits.

Von den zweiwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe werden Zink, Kobalt und Nickel durch Ammoniumnitrit überhaupt nicht gefällt, während Mangan bei Abwesenheit von Ammonsalzen teilweise ausfällt. Sind Ammonsalze auch nur in geringen Mengen zugegen, so tritt auch bei Mangan keine Fällung ein. Unter diesen Umständen hielt es der Verf. für angezeigt, die Trennung von Al, Cr und Fe einerseits und Mangan und Zink andererseits zu versuchen, zumal bereits Wynkoop[4] nachgewiesen hatte, daß die Trennung von Eisen und Mangan mit $NaNO_2$ vollständiger als die mit $BaCO_3$ ist. Die Erwartungen erfüllten sich nun auch in bezug auf Mangan wenigstens teilweise, indem nur geringe Manganmengen in den Niederschlag übergingen, welche jedoch qualitativ nachweisbar waren. Die Fällung des Al, Cr und Fe wurde genau in der oben geschilderten Weise vorgenommen, nur daß vor der Fällung wechselnde Mengen von $(NH_4)_2SO_4$ (andere Ammonsalze hätten die darauffolgende Fällung des Mn mit $(NH_4)_2S_2O_8$ gestört) zugesetzt wurden. Das Filtrat wurde schwach mit H_2SO_4 angesäuert, bis zum völligen Aufhören der Gasentwicklung gekocht und die Manganbestimmung mittelst Ammoniumpersulfats nach Marshall[5] ausgeführt. In der nachstehenden Tabelle sind die erhaltenen Analysenresultate zusammengestellt.

---

4. l. c.
5. Zeitschr. f. anal. Chem. 43; 486 (1904).

Tabelle 2*.

Analysenbestandteile		Dreiwertiges Metall	Diff. in %	Mangan	Diff. in %
$Al_2(SO_4)_3 + MnSO_4$	angewandte Substanzm.	0,1026		0,1007	
	Analyse I	0,1043 (+ 1,7)	+ 1,66	0,0986 (— 2,1)	— 2,09
	Analyse II	0,1040 (+ 1,4)	+ 1,36	0,0997 (— 1,0)	— 0,99
$K_2Cr_2O_7 + MnSO_4$	angewandte Substanzm.	0,2011		0,1007	
	Analyse I	0,2011 (± 0,0)	± 0,00	0,0993 (— 1,4)	— 1,39
	Analyse II	0,2027 (+ 1,6)	+ 0,80	0,0991 (— 1,6)	— 1,59
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + MnSO_4$	angewandte Substanzm.	0,1130		0,1007	
	Analyse I	0,1137 (+ 0,7)	+ 0,62	0,1006 (— 0,1)	— 0,10
	Analyse II	0,1140 (+ 1,0)	+ 0,88	0,0994 (— 1,3)	— 1,29

Die Manganwerte sind also bis zu 2 % zu niedrig, während die übrigen Werte sämtlich zu hoch sind; für genaue Bestimmungen wird demnach doppelte Fällung notwendig. Ein Einfluß der hinzugefügten Ammonsulfatmengen auf die Analysenresultate war nicht erkennbar; wurden mehr als 3 g $(NH_4)_2SO_4$ zugesetzt, so war die Fällung nicht mehr vollständig. Es durfte hier jedoch nicht durch Zugabe von NH_3 nachgeholfen werden, weil dann auch größere Mengen Mangan mit ausfielen. Auch hier glaubt jedoch der Verf., daß man durch Anwendung des Trimethylphenylammoniumnitrits statt des Ammoniumnitrits bessere Resultate wird erzielen können, und zwar mit Rücksicht darauf, daß Natriumnitrit im Gegensatz zu Ammoniumnitrit

* Die eingeklammerten Zahlen hinter den Analysenwerten geben die Differenz vom theoretischen Wert in mg an.

auch bei Abwesenheit von Ammonsalzen in Mangansalzlösungen keinerlei Niederschlag erzeugt.

Die Versuche, Zink von Aluminium, Chrom und Eisen nach der Nitritmethode zu trennen, schlugen sämtlich fehl; die Niederschläge enthielten bis zu 20 % der gesamten Zinkmenge als Aluminat, Chromit resp. Ferrit. Dies darf nicht weiter wundernehmen; die Zinkverbindungen der Sesquioxyde sind eben mindestens ebenso unlöslich wie diese letzteren selbst und man kann getrost behaupten, daß die Fällung von Al, Cr und Fe als Hydroxyde aus Zn-haltiger Lösung ein Ding der Unmöglichkeit sei. Diese Behauptung erhält eine weitere Stütze durch das Mißlingen des Versuchs, Eisen von Zink mittelst Hydrazinhydrats zu trennen, worüber im zweiten Teil dieser Arbeit berichtet werden wird.

II. Ueber die Fällung des Eisens mit Hydrazinhydrat.

Einleitung.

Die Verwendbarkeit der Hydrazinverbindungen für analytische Zwecke beruht auf zwei wesentlichen Eigenschaften derselben, auf ihrer starken Reduktionswirkung und der Basizität der Stammsubstanz, des Hydrazins resp. seines Hydrats. Von diesen beiden Verwendungsmöglichkeiten wurde bisher fast nur die Reduktionswirkung der analytischen Chemie dienstbar gemacht, und zwar fand in erster Linie das Hydrazinsulfat, daneben das Chlorhydrat und vereinzelt auch andere Salze und das Hydrat Anwendung. So stellte C. A. Lobry de Bruyn[6] Untersuchungen über die Löslichkeit verschiedener anorganischer Salze in Hydrazinhydrat an und fand hierbei, daß die Lösungen von $MgSO_4$ und $Pb(NO_3)_2$ beim Verdünnen mit Wasser Niederschläge bilden. K. A. Hofmann und E. C. Marburg[7] stellten verschiedene unlösliche Verbindungen des Hydrazins mit Quecksilbersalzen dar und später[8] neben weiteren Quecksilberverbindungen aus $Cu(NO_3)_2$ und $N_2H_4.H_2O$ in alkoholischer Lösung eine graugrüne unlösliche Verbindung von der Zusammensetzung $Cu(NO_3)_2.N_2H_6O$, die durch Wasser zu

6. Rec. trav. chim. des Pays-Bas 14; 85—88 (1895).
7. Ber. 30; 2019—22 (1897).
8. Lieb. Ann. 305; 191—222 (1899).

metallischem Cu reduziert wurde. Den ersten Versuch einer quantitativen Bestimmung mittelst Hydrazins machte Attilio Purgotti[9]. Er benutzte die Reaktion zwischen Hydrazinsulfat und verschiedenen Oxydationsmitteln wie $K_2Cr_2O_7$ und MnO_2, sowie mit $CuSO_4$ und Ferrisalzen, welche zur Bildung von freiem Stickstoff führt, zur gasometrischen Bestimmung dieser Substanzen. Mit demselben Problem beschäftigten sich weiterhin Y. de Girard und A. de Saporta[10], welche gasometrische Kupferbestimmungen ausführten, sowie U. Roberto und F. Roncali[11], welche einige Oxydationsmittel (Cl, $KMnO_4$ und $K_2Cr_2O_7$) behandelten. Die Resultate der beiden ersteren wurden von Enrico Rimini[12] für unzutreffend erklärt, die der beiden letzteren bezüglich des $KMnO_4$ von L. Medri[13]. Hierher gehört auch noch die Veröffentlichung E. Ebler s[14], welcher Kupfer mit Hydrazinsulfat und umgekehrt volumetrisch mittelst des Hempelschen Gasentbindungsapparates bestimmte, und diese Methode auch auf Quecksilber ausdehnte, für welch letzteres er auch eine neue jodometrische Bestimmungsmethode mit Hilfe von Hydrazinsalzen angab[15]. Von ihm und E. Knoevenagel[16] ist auch eine qualitative Trennungsmethode in der H_2S-Gruppe mittelst Hydrazin- und Hydroxylaminchlorhydrats ausgearbeitet worden. Hier-

9. Gaz. chim. ital. 26 II; 559—73 (1896).
10. Bull. Soc. Chim. Paris 31; 905 (1904).
11. L'Industria Chimica 6; 93 und 6; 178—79 (1904).
12. Gaz. chim. ital. 34 I; 224 (1904).
13. Gaz. chim. ital. 36 I; 373—78 (1906).
14. Zeitschr. f. anorg. Ch. 47; 371—76 (1906).
15. Zeitschr. f. anorg. Ch. 47; 377—85 (1906).
16. Ber. 35; 3055—67 (1902).

mit gelangen wir zu den Fällungsmethoden und damit zu den zahlreichen Arbeiten P. Jannaschs und seiner Mitarbeiter. Bereits im Jahre 1898 wurden von diesem Forscher zusammen mit M. Müller[17] Selen und Tellur quantitativ mit Hydrazinsulfat gefällt. Es folgten - - in Gemeinschaft mit W. Bettges[18] ausgeführt — Trennungen des Hg von Mo und W und Bestimmungen der beiden letzteren; Trennungen des Pt von K, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, W, Co, Ni, Cu, Zn und Cd (mit C. Stephan[19]), und Trennung des Au von anderen Metallen sowie Untersuchungen über das Verhalten der Pt-Metalle gegen Hydrazinsalze (mit O. von Mayer[20]). Schließlich wurden noch von P. Jannasch und A. Jahn[21] eine Reihe von Halogenbestimmungen in Chloraten, Bromaten und Jodaten nach Reduktion derselben durch Hydrazinsulfat oder -acetat ausgeführt. Die hierbei auftretenden Reaktionen, welche unter anderem zur Bildung von HN_3 führen, wurden in letzter Zeit von A. W. Browne und F. Shetterly[22] studiert, die ihre Untersuchungen dann auch auf andere Oxydationsmittel ausdehnten[23], wobei es ihnen darauf ankam, die in den einzelnen Fällen gebildeten Mengen von HN_3 zu bestimmen.

Gründen sich alle genannten Bestimmungsmethoden auf

17. Ber. 31; 2377—94 (1898).
18. Ber. 37; 2219—28 (1904).
19. Ber. 37; 1980—92 (1904).
20. Ber. 38; 2129—31 (1905).
21. Ber. 38; 1576—89 (1905).
22. Journ. Americ. Chem. Soc. 30; 53—63 (1908).
23. Journ. Americ. Chem. Soc. 31; 221—37 u. 31; 783—99 (1909).

die stark reduzierenden Eigenschaften der Hydrazinverbindungen, so soll im folgenden eine Fällungsmethode mittelst Hydrazinhydrats beschrieben werden, welche in ihrer ursprünglichen Fassung in erster Linie auf dessen Basizität beruht, während die Reduktionswirkung erst in zweiter Linie kommt, aber trotzdem, wie sich gleich zeigen wird, von ausschlaggebender Bedeutung ist. In der endgültigen Fassung der Methode fungiert auch hier das Hydrazin rein als Reduktionsmittel. Zu allen folgenden Versuchen diente fast 100 %iges Hydrazinhydrat von Raschig, welches zur Reinigung aus einem Richardsschen Kolben unter Anwendung eines Pt-Kühlers in eine Vorlage aus Jenaer Glas destilliert worden war und in einer Standflasche ebenfalls aus Jenaer Glas aufbewahrt wurde.

Qualitative Vorversuche.

Versetzt man eine verdünnte Ferrisalzlösung im Reagenzglase bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat, so tritt zunächst ein rotbrauner, flockiger Niederschlag von Ferrihydroxyd auf, der sich langsam bei Zimmertemperatur, rasch beim Erwärmen in ein feines, körniges, tiefschwarzes Pulver verwandelt, welches sich schnell zu Boden setzt. Dieser Niederschlag ist vielleicht identisch mit demjenigen, den man erhält, wenn man zur Trennung von Eisen und Aluminium das Ferrisalz partiell reduziert und dann mit NaOH übersättigt, wobei ebenfalls ein schwarzer, körniger Niederschlag entsteht[24]. War genügend Hydrazinhydrat angewandt worden, so ist die dar-

24. R. Fresenius, Anl. zur quant. Anal. (1898) I, S. 574.

überstehende Flüssigkeit farblos und ergibt nach dem Abfiltrieren des Niederschlages und Zerstören des überschüssigen Hydrazins durch Kochen mit etwas Salpetersäure keine Spur einer Rotfärbung mit Rhodankalium; die Fällung ist also quantitativ. Die genannten Eigenschaften des Niederschlages ließen diese Fällungsmethode als besonders geeignet zur gravimetrischen Eisenbestimmung erscheinen; die feinkörnige Beschaffenheit ließ vermuten, daß der Niederschlag weniger als der flockige Ammoniakniederschlag geneigt sein würde, andere noch in Lösung befindliche Substanzen mitzureißen. Es wurde deshalb geprüft, ob der Niederschlag Schwefelsäure enthält, eine Frage, die von großer praktischer Bedeutung ist, und dabei so verfahren, daß eine etwa 0,1 g Fe enthaltende und auf 250 ccm verdünnte Ferrichloridlösung mit etwa 0,5 g H_2SO_4 versetzt und die Fällung des Eisens in der geschilderten Weise vorgenommen wurde. Der Niederschlag wurde nach völligem Auswaschen mit etwas verdünnter HCl gelöst und die Lösung mit $BaCl_2$ versetzt. Selbst nach 24stündigem Stehen trat keine Spur eines Niederschlages auf; der Eisenniederschlag konnte also höchstens unwägbare Spuren von H_2SO_4 enthalten. Bei der im folgenden geschilderten quantitativen Prüfung der Methode wurde mit der Bestimmung des Eisens sogleich seine Trennung von H_2SO_4 und die Bestimmung der letzteren verbunden.

Quantitative Fällung des Eisens mit Hydrazinhydrat und seine Trennung von Schwefelsäure.

Zu allen folgenden Analysen diente eine Lösung von

Mohrschem Salz (Ferroammoniumsulfat), die mit H_2SO_4 stark angesäuert war, um einerseits der Bildung eines Niederschlages von basischem Ferrisulfat durch langsame Oxydation des Ferrosalzes vorzubeugen, andrerseits den analytischen Nachweis der Abwesenheit von Schwefelsäure im Eisenniederschlag schärfer zu gestalten. Zu jeder Analyse wurden 10 ccm der Lösung verwandt, die etwa 0,1 g Eisen und 0,5 g Schwefelsäure enthielten. Diese wurden im 800 ccm-Jenaer Becherglas auf 250—300 ccm verdünnt, zur Oxydation des Eisens mit Rücksicht auf die spätere Schwefelsäurebestimmung nicht, wie sonst üblich, mit HNO_3, sondern mit etwas Brom versetzt und unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure — ohne diese fällt beim Erwärmen basisches Salz aus — zum Sieden erhitzt, bis das überschüssige Brom entfernt war.

a) Ursprüngliche Fällungsmethode.

Die siedend heiße Flüssigkeit wurde unter Umrühren tropfenweise mit 10%igem Ammoniak versetzt, bis eben eine ganz schwache Trübung eintrat. Nunmehr wurde ohne weiteres Hydrazinhydrat ebenfalls tropfenweise hinzugefügt, wobei im ersten Augenblick rotbraunes Ferrihydroxyd ausfiel, das sich rasch in das erwähnte schwarze Pulver umwandelte*. Der Niederschlag wurde zweimal mit heißem Wasser auf ein 11 cm-Filter dekantiert, aufs Filter gebracht und hier völlig ausgewaschen, was sehr schnell geschehen war. Nach dem Trocknen im Dampfschrank wurde der Niederschlag samt Filter im Rosetiegel verascht und vor

* Nach dem Absitzen desselben muß die überstehende Flüssigkeit farblos erscheinen, anderenfalls fehlt es an Hydrazinhydrat.

dem Gebläse ziemlich stark geglüht. Nach 10 - 15 Minuten war Gewichtskonstanz eingetreten. Der Niederschlag zeigte nach dem Glühen das normale Aussehen des Fe_2O_3 und wurde als solches zur Wägung gebracht.

Die Schwefelsäurebestimmung im Filtrat vom Eisen wurde nach der Vorschrift von Hinz und Weber[25] ausgeführt. Die Flüssigkeit wurde also auf ein Volumen von 400 ccm gebracht (1 Liter-Becherglas), unter Anwendung von Methylorange als Indikator genau mit Salzsäure neutralisiert und hierauf mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure (20 %) versetzt. Als Fällungsflüssigkeit diente eine mit ein paar Tropfen HCl angesäuerte Lösung von 2 g $BaCl_2.2H_2O$ in 100 ccm Wasser, die zum Sieden erhitzt und in einem Guß und unter Umrühren zu der ebenfalls siedenden H_2SO_4-Lösung gefügt wurde*. Nach halbstündigem Absitzen auf dem Wasserbade wurde das $BaSO_4$ auf ein 11 cm-Filter filtriert, ausgewaschen, im Dampfschrank getrocknet, vom Filter soweit wie möglich (unter Verwendung schwarzen Glanzpapiers) in einen Rosetiegel gebracht, das Filter hinzugegeben und verascht. Beim Glühen vor dem Gebläse trat nach etwa 20 Minuten Gewichtskonstanz ein. Arbeitet man in der geschilderten Weise, so ist ein Verlust an Schwefel beim Mitveraschen des Filters mit dem Niederschlage nicht zu befürchten; wiederholte Prüfungen des geglühten $BaSO_4$ auf alkalische Reaktion, welche in dem Falle zweifellos hätte eintreten müssen, ergaben ein negatives Resultat.

---

25. Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) S. 31.

* Die $BaCl_2$-Lösung darf unter keinen Umständen konzentrierter sein als hier angegeben, da sonst zu hohe Resultate erhalten werden.

b) Abgeänderte Fällungsmethode.

Nachdem die Flüssigkeit wie zu a) vorbereitet war, wurde sie siedend heiß mit 10 %igem Ammoniak in großem Ueberschuß versetzt, wobei das als Ferrihydroxyd ausfallende Eisen frei von Schwefelsäure ist, wie bereits H. S. Pattinson[26] nachgewiesen hat, und der Verf. durch eine qualitative Probe bestätigen konnte. Fügte man jetzt einige wenige Tropfen Hydrazinhydrat hinzu, so wandelte sich der Niederschlag auch hier in das schwarze Pulver um. Des weiteren verfuhr man wie bei a), nur mit dem Unterschiede, daß aus dem Filtrat das überschüssige NH_3 durch Kochen über freier Flamme (Becherglas mit Uhrglas bedeckt) entfernt wurde, bevor man an die Fällung der Schwefelsäure ging.

Diese Abänderung hat vor der ursprünglichen Fällung den Vorzug, daß für jede Analyse bedeutend weniger von dem teuren Hydrazinhydrat verbraucht wird, ohne daß irgendwelche Nachteile dabei entstehen, ein Umstand, der für die Praxis von Bedeutung ist.

c) Analysenresultate.

In der folgenden Tabelle sind die bei der Einstellung der Lösung erhaltenen Werte, sowie die Resultate der beiden eben beschriebenen Fällungsmethoden zusammengestellt, wozu zu bemerken ist, daß die Einstellung des Eisens durch Fällung mit überschüssigem NH_3 und die der Schwefelsäure im Filtrat ebenfalls nach Hinz und Weber (s. o.) erfolgte.

---

26. Journ. Soc. Chem. Industr. 24 (1905) S. 7. Siehe auch G. Lunge u. R. Stirlin, Bericht d. Internat. Anal. Kommission in Rom 1906, S. 381.

Tabelle 3.

	Fällungs-mittel	Fe_2O_3	Diff. in %	$BaSO_4$	Diff. in %
Einstellung I	NH_3	0,1644		1,1284	
„ II	NH_3	0,1649		1,1181	
„ III	NH_3	0,1638		1,1224	
Mittelwerte		0,1644		1,1233	
Analyse I	N_2H_6O	0,1643 (—0,1)	— 0,06	1,1241 (+0,8)	+ 0,07
„ II	N_2H_6O	0,1639 (—0,5)	— 0,30	1,1302 (+6,8)	+ 0,61
„ III	NH_3	0,1642 (—0,2)	— 0,12	1,1212 (—2,1)	— 0,19
„ IV	NH_3	0,1645 (+0,1)	+ 0,06	1,1184 (—4,9)	— 0,44

Die Analysenresultate sind also vollkommen befriedigend, so daß der Verf. in Hinblick auf die leichte und bequeme Ausführbarkeit der Fällungsmethode sich berechtigt glaubt, dieselbe als die beste bisher bekannte gravimetrische Bestimmungsmethode für Eisen zu bezeichnen.

Versuche, Zink und Eisen mittelst Hydrazinhydrats zu trennen.

Das Problem, Zink und Eisen quantitativ zu trennen, das von großer praktischer Wichtigkeit ist, hat bisher keine einfache und befriedigende Lösung gefunden, weshalb der Verf. in Hinblick auf die besondere Beschaffenheit des nach den eben erläuterten Fällungsmethoden erhaltenen Eisenniederschlages einige Versuche nach dieser Richtung hin anstellte.

Zu der nach S. 23 zur Eisenfällung vorbereiteten Lösung wurde eine ca. 0,1 g Zn enthaltende Zinksulfatlösung, sowie 5 g Ammoniumchlorid hinzugefügt, um das

Mitfallen des Zinks zu verhindern, und nunmehr Eisenfällungen sowohl nach Methode a) wie nach Methode b) ausgeführt, jedoch mit negativem Erfolg. Schon der Unterschied in der Färbung des Niederschlages, welcher anstatt schwarz braun war, ließ vermuten, daß er Zink einschloß, was, wie die qualitative Probe ergab, in beträchtlichem Maße der Fall war. Unter diesen Umständen wurde auf eine quantitative Durchführung der Versuche verzichtet. Eine Methode, Zn, Fe und H_2SO_4 nebeneinander zu bestimmen, wird im III. Teil dieser Arbeit beschrieben werden.

Der Verf. möchte jedoch zum Schlusse darauf hinweisen, daß vielleicht eine Trennung des Fe von Mn, Co und Ni nach dieser Methode möglich wäre, da diese Metalle eine weit geringere Tendenz, mitgerissen zu werden, zeigen als Zn.

III. Ueber eine neue Fällungsmethode für diejenigen Metalle, welche mit Ammoniak komplexe Salze zu bilden vermögen.

Einleitung.

Die meisten bekannten Metalle besitzen die Fähigkeit, in ihren Salzen mit Ammoniak eigentümliche Doppelverbindungen, die sogenannten komplexen Ammoniakverbindungen, zu bilden, dergestalt, daß ein Salzmolekül mehrere Ammoniakmoleküle aufnimmt. Diese Verbindungen sind vielfach in wässeriger Lösung unter Bildung von freiem Ammoniak hydrolytisch gespalten, zum Teil so weitgehend, daß sie überhaupt nur bei Gegenwart überschüssigen Ammoniaks beständig sind. Es ist ohne weiteres klar, daß in diesem Falle beim Wegkochen desselben der größte Teil des Metalls als Hydroxyd ausfallen wird, indem das Gleichgewicht

komplexes Ammonsalz + Wasser $\rightleftarrows$ Metallhydroxyd + Ammonsalz + Ammoniak 1)

durch fortwährendes Entfernen der letzten Komponente ganz nach rechts verschoben werden wird. Doch ist die Fällung gewöhnlich nicht quantitativ, weil nunmehr meistens ein zweites Gleichgewicht:

Metallhydroxyd + Ammonsalz $\rightleftarrows$ Metallsalz + Ammoniak + Wasser 2)

eintritt, demzufolge ein Teil des Metalles in Lösung gehalten wird.

Wollen wir also die Fällung quantativ verlaufen lassen, so müssen wir auch die vorletzte Komponente, das Ammonsalz, entfernen. Dies gelingt unter anderem dadurch, daß wir das mit Wasserdämpfen ja meist unflüchtige Ammonsalz durch doppelte Umsetzung mit einem anderen, nicht hydrolysierbaren Salz in ein flüchtiges umwandeln. Nun ist von den bekannteren Ammonsalzen das Karbonat durch seine Flüchtigkeit ausgezeichnet; kochen wir also das Ammonsalz mit einem löslichen, beim Sieden nicht zersetzlichen Karbonat, z. B. Natriumkarbonat, so wird schließlich alles Ammonsalz zerstört, die Hauptreaktion verläuft also quantitativ.

Diese bisher noch nicht versuchte Fällungsmethode hat den Vorteil, daß infolge der langsam sich vollziehenden Reaktion das betreffende Metall, sei es als Hydroxyd, sei es als basisches Karbonat, in fein verteilter Form ausfällt und daher zu Einschlüssen wenig geneigt sein wird. Von besonderer Bedeutung aber ist die Methode, wie im Folgenden am Beispiel des Zn, Mn, Co, Ni, Cu und Cd qualitativ und weiterhin speziell am Zink auch quantitativ nachgewiesen werden wird, für die Trennung von Metallen von Schwefelsäure, und zwar besonders im Hinblick auf die Bestimmung der letzteren; denn für die meisten der eben genannten Metalle mit Ausnahme vielleicht von Zink sind sichere und bequeme Fällungsmethoden bereits bekannt, welche durch die Gegenwart von H_2SO_4 nicht gestört werden. Dagegen

wird die quantitative Bestimmung der letzteren bei Gegenwart von Metallen oft dadurch erschwert — und das gilt ganz besonders für Zink —, daß diese Metalle von Bariumsulfat mitgerissen werden. In diesem Falle muß also eine Trennung der Schwefelsäure von dem Metall ihrer Bestimmung vorhergehen. Aus dem Gesagten geht also hervor, daß eine Trennung des Zn von H_2SO_4 von besonderem Interesse ist; nur diese ist daher im Folgenden quantitativ durchgeführt worden.

Trennung des Zinks von Schwefelsäure in ammoniakalischer Lösung mittelst Natriumkarbonats.

a) Qualitative Vorversuche.

Lösungen von Zn, Mn, Co, Ni, Cu und Cd (Chloride, Sulfate oder Nitrate), welche etwa 0,1 g Metall auf 250 ccm enthielten, wurden mit 1 g Ammoniumsulfat und soviel 10%igem Ammoniak versetzt, daß auch beim Sieden die Lösung klar blieb (der Manganlösung wurde vorher etwas Hydrazinchlorhydrat zugesetzt, um eine Fällung zu verhindern), dann eine Lösung, welche 1,5 g Na_2CO_3 in 20 ccm enthielt, hinzugefügt und über freier Flamme gekocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar war. Sämtliche so erhaltenen Niederschläge ergaben nach dem Filtrieren, Auswaschen und Lösen in Salzsäure völlige Abwesenheit von Schwefelsäure (Versetzen mit $BaCl_2$ und 24stündiges Stehen), die demnach quantitativ im Filtrat vorhanden war; dieses letztere ergab völlige Abwesenheit von Metall, wie zu erwarten war, da

die ausgefallenen Hydroxyde sämtlich in Wasser unlöslich sind. Bei weiteren Versuchen zeigte sich, daß hier die Anwendung von Ammoniumkarbonat statt des Ammoniaks zur Bildung der komplexen Ammonsalze geeigneter war, weil dann die Metalle als basische Karbonate ausfallen, die im Gegensatz zu den Hydroxyden feinkörnig sind, sich viel rascher absetzen und sich bedeutend schneller filtrieren und auswaschen lassen. Außerdem siedet die Flüssigkeit infolge der CO_2-Entwicklung viel leichter und regelmäßiger. Bei den im Folgenden beschriebenen quantitativen Fällungen ist daher von diesem Kunstgriff regelmäßig Gebrauch gemacht worden.

b) Ausführung der Analyse.

Zu sämtlichen im Folgenden angeführten Zinkbestimmungen wurde eine Lösung von Zinknitrat verwendet, die durch Auflösen chemisch reinen Zinks in konzentrierter Salpetersäure hergestellt und soweit verdünnt worden war, daß 10 ccm (die zu den Analysen verwandte Flüssigkeitsmenge) etwa 0,1 g Zn enthielt. Die Einstellung geschah durch Eindampfen von 10 ccm im Platintiegel auf dem Wasserbade und gelindes Glühen im bedeckten Tiegel vor dem Bunsenbrenner (7—10 Min.). Die Vorbereitung zur Analyse fand in der Weise statt, daß zunächst zur Entfernung der die H_2SO_4-Bestimmung störenden HNO_3 10 ccm wie bei der Einstellung eingedampft und geglüht wurden; dann wurde das gebildete Zinkoxyd in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung in ein 500 ccm Jenaer Becherglas gespült, mit 50 ccm annähernd $n/_{10}$ H_2SO_4 versetzt und auf 200 ccm verdünnt. Die so

vorbereitete Flüssigkeit wurde zunächst in der Kälte solange tropfenweise mit verdünnter Natriumkarbonatlösung versetzt, bis das Zink quantitativ ausgefallen war (dieser Niederschlag besteht bekanntlich aus basischem Zinkkarbonat, verunreinigt mit basischem Zinksulfat). Dann wurde soviel einer 20 %igen Ammoniumkarbonatlösung hinzugefügt, daß Lösung eintrat, und bis zum Sieden erhitzt; eine hierbei eintretende Trübung wurde durch weiteren Zusatz von Ammoniumkarbonat wieder zum Verschwinden gebracht und dann die Flüssigkeit bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks über freier Flamme gekocht (Becherglas mit Uhrglas bedeckt). Das hierbei ausfallende basische Zinkkarbonat war feinkörnig und äußerst leicht filtrier- und auswaschbar, schied sich aber teilweise als feines Häutchen an den Wänden des Becherglases ab und haftete dort so fest, daß es mit der Gummifahne nicht entfernt werden konnte. Es wurde mit heißem Wasser gewaschen und dieses Wasser zum Auswaschen des auf dem Filter befindlichen Hauptniederschlages mit verwandt. Nach Vollendung des Auswaschens mit heißem Wasser wurde zunächst der noch im Becherglase befindliche Niederschlag in heißer verdünnter Salpetersäure gelöst, diese Lösung auf das Filter gegeben, wobei der Hauptniederschlag in Lösung ging, und in einem kleinen Becherglase unter Nachspülen des ersten Becherglases und Filters mit heißem Wasser quantitativ aufgefangen. Die erhaltene Zinknitratlösung wurde portionenweise in einem Pt-Tiegel auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand im bedeckten Tiegel vor dem Bunsenbrenner gelinde geglüht, wobei nach 7—10 Min. Gewichtskonstanz eintrat, und nach dem Erkalten als ZnO gewogen.

Die Schwefelsäurebestimmung im Filtrat wurde nach der schon im II. Teil dieser Arbeit erörterten Methode von Hinz und Weber (s. S. 24) ausgeführt.

c) Analysenresultate.

Die in Tabelle 4 angegebenen Analysenresultate sind, was die für Schwefelsäure erhaltenen Werte anbelangt, befriedigend; dagegen sind die Zinkwerte sämtlich zu hoch. Eine qualitative Untersuchung ergab nun, daß die nach der beschriebenen Methode erhaltenen Zinkniederschläge sämtlich Natrium (wahrscheinlich als Natriumzinkat) enthielten. Die Methode ist also zur Trennung des Zinks von Schwefelsäure und Bestimmung der letzteren geeignet, wogegen das Zink nochmals gelöst und nach einer der bekannten Methoden, am besten wohl als ZnS gefällt werden muß. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß der Verf. bei der Nachprüfung der im analytischen Lehrbuch von Treadwell[27] beschriebenen Methode der Zinkfällung mittels Natriumkarbonats auch bei genauer Innehaltung der dort gegebenen Vorschriften fast regelmäßig zu hohe Zinkwerte infolge von Alkalieinschluß erhielt; das Zink, als basisches Karbonat gefällt, scheint also bei Gegenwart von Alkali dieses unter allen Umständen mitzureißen. Die Fällung des Zinks als Sulfid scheint demnach die einzige sichere unter den bisher bekannten gravimetrischen Zinkbestimmungsmethoden zu sein, denn auch die Elektrolyse, welche so vielfach empfohlen wird, erfordert die peinlichste Genauigkeit in der

27. 4. Aufl. (1907) S. 109.

Innehaltung der angegebenen Vorschriften und eine längere spezielle Uebung, wenn sie zuverlässige Resultate geben soll.

Tabelle 4.

	ZnO	Diff. in %	$BaSO_4$	Diff. in %
Einstellung I	0,1343		0:6000	
„ II	0,1336		0,5968	
„ III	0,1338		0,5950	
„ IV	0,1340		0,5942	
Mittelwerte	0,1339		0,5965	
Analyse I	0,1373 (+ 3,4)	+ 2,54	0,5950 (— 1,5)	— 0,25
„ II	0,1375 (+ 3,6)	+ 2,69	0,5925 (— 4,0)	— 0,67
„ III	0,1364 (+ 2,5)	+ 1,87	0,6003 (+ 3,8)	+ 0,64

Versuche, das Natriumkarbonat durch Pyridin, Anilin oder Dimethylanilin zu ersetzen.

Diese Versuche sollen in aller Kürze besprochen werden, da sie zu keinem positiven Ergebnis geführt haben. Aus den Resultaten des vorigen Abschnittes ergab sich das Problem, eine Substanz zu finden, die befähigt ist, Ammoniak aus seinen Salzen zu verdrängen, jedoch ohne daß es stört, wenn sie vom Niederschlag mitgerissen wird. Es konnten hier nur die organischen Basen in Frage kommen, die sich ja beim Glühen verflüchtigen, und zwar in erster Linie die leicht zugänglichen und daher wohlfeilsten, wie Anilin, Dimethylanilin und Pyridin. Diese Körper sind zwar schwächer basisch als Ammoniak; aber infolge ihrer geringeren Flüchtigkeit verdrängen sie, im Ueberschuß angewandt, das Ammoniak aus seinen Salzen und schienen deshalb, zumal sie mit Zn keine komplexen löslichen Ver-

bindungen bilden, für den vorliegenden Zweck geeignet zu sein. Die ersten Versuche schienen auch die Erwartungen zu bestätigen, denn das Zink fiel bis auf qualitativ zwar noch nachweisbare, aber doch unwägbare Spuren aus; als jedoch größere Ammonsalzmengen hinzugefügt wurden, war selbst durch stundenlanges Kochen, wobei das mit den Wasserdämpfen übergehende Anilin resp. Dimethylanilin oder Pyridin zeitweise ersetzt wurde, kein Niederschlag zu erzielen. Ein Kontrollversuch, bei dem das Zink nur durch Versetzen mit überschüssigem Ammoniumkarbonat und Wegkochen des letzteren gefällt wurde, ergab nun, daß bei den hier wie zuvor gewählten Konzentrationen Zink aus ammoniakalischer Lösung ohne weiteres beim Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks so gut wie quantitativ ausfällt. Der Mißerfolg bei Gegenwart größerer Ammonsalzmengen dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Salze der drei verwendeten Basen ebenso oder gar noch mehr hydrolysiert sind wie die Zinksalze, in welchem Falle sich ein Gleichgewicht

organ. Salz + Zinkhydroxyd $\rightleftarrows$ organ. Base + Zinksalz

einstellt, welches die Fällung des Zinks hindert.

Fällung des Zinks und Trennung von Schwefelsäure in ammoniakalischer Lösung mit Trimethylphenylammoniumkarbonat.

Die Versuche des vorigen Abschnitts waren daran gescheitert, daß die Salze der gewöhnlichen, relativ schwachen organischen Basen, der primären (sekundären) und tertiären,

hydrolysiert sind. Nun existiert aber eine Gruppe derselben, deren Glieder den stärksten anorganischen Basen in nichts nachgeben, nämlich die der quartären Ammoniumverbindungen. Das vierfach substituierte Ammonium $N(R)_4$ - ist bekanntlich in seinem Verhalten den Alkalimetallen sehr ähnlich und es war daher vorauszusehen, daß die Einführung des Karbonats einer quartären Ammoniumbase statt des Natriumkarbonats in die Fällungsmethode von Erfolg begleitet sein würde. Einen wesentlichen Vorteil bieten diese Basen auch dadurch, daß sie mit Wasserdampf nicht flüchtig sind, so daß also die theoretische Menge genügt, um die äquivalente Menge Ammonsalz zu zersetzen. Da die quartären Ammoniumbasen in der chemischen Großindustrie keine Rolle spielen und man daher vielfach auf die Selbstdarstellung angewiesen sein wird, dürften einige Angaben über die Auswahl der für diesen Zweck geeignetsten Verbindung sowie über ihre Darstellung am Platze sein.

Was zunächst die Frage betrifft, welche von den zahllosen quartären Ammoniumbasen für analytische Zwecke am geeignetsten ist, so ist klar, daß das Ausgangsmaterial für die Darstellung möglichst leicht zugänglich und billig sein muß. Die Bildung der quartären Ammoniumverbindungen erfolgt bekanntlich durch sukzessive Substitution der drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkylreste vermittelst der Halogenalkyle (am leichtesten reagiert Jodmethyl) oder des Dimethylsulfats und darauffolgende Anlagerung eines vierten Moleküls Halogenalkyl resp. Dimethylsulfat an das gebildete tertiäre Amin. Da nun tertiäre Amine in großem Maßstabe hergestellt werden, und andererseits

sowohl Jodmethyl wie Dimethylsulfat ziemlich kostspielig sind, so kommt hier nur die Anlagerung dieser beiden Stoffe an fertige tertiäre Amine als Darstellungsmethode in Betracht. Die weitaus billigsten und zugänglichsten tertiären Amine sind nun Pyridin und Dimethylanilin; von diesen beiden scheidet das Pyridin wegen der leichten Zersetzlichkeit der sich von ihm ableitenden quartären Verbindungen aus und es bleibt allein das Dimethylanilin als unseren Zwecken am besten entsprechend übrig. Die Anwendung dieser Substanz bringt außerdem noch den Vorteil mit sich, daß der im Molekül enthaltene Phenylrest die vorzügliche Kristallisationsfähigkeit der aromatischen Verbindungen auch auf die quartären Ammoniumbasen überträgt, deren rein aliphatische Vertreter bekanntlich nur zerfließliche, schlecht kristallisierende Salze bilden, abgesehen von einigen Doppelsalzen, die hier nicht in Betracht kommen.

a) Qualitative Vorversuche.

Zu allen folgenden qualitativen und quantitativen Versuchen diente eine Lösung, die rund 17 % Trimethylphenylammoniumkarbonat $(C_6H_5(CH_3)_3N)_2CO_3$ sowie 3 % Trimethylphenylammoniumjodid $C_6H_5(CH_3)_3N.J$* enthielt. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbte sich an der Luft wahrscheinlich infolge von Oxydation geringer von der Darstellung her noch vorhandener Mengen Dimethylanilin rasch tiefgrün. Der entstandene Farbstoff erwies sich bei den Versuchen als recht brauchbarer Indikator, da die Flüssigkeit beim Ansäuern einen ziemlich scharfen Farbenum-

* Ueber die Darstellung derselben siehe unter e) Anhang die Nr. 2 auf S. 43.

schlag in rosa zeigte. Es wurde also bei allen Fällungen immer solange von der Fällungsflüssigkeit hinzugefügt, bis die ursprüngliche grüne Farbe bestehen blieb, die Fällung war dann quantitativ. Auf diese Weise wurden Lösungen von Zn, Mn, Co, Ni, Al, Cr, Fe, Cd und Cu gefällt und überall konnte nachgewiesen werden, daß die Fällungen quantitativ verlaufen; die völlige Analogie des Trimethylphenylammoniumkarbonats mit Natriumkarbonat trat auch in der Form, in der die Niederschläge ausfielen, aufs deutlichste zu Tage. Ehe an die quantitative Bestimmung des Zn und seine Trennung von Schwefelsäure, den eigentlichen Gegenstand dieser Untersuchung, gegangen wurde, wurden noch einige spezielle Vorproben hierzu angestellt. Zunächst wurde festgestellt, daß beim Fällen einer sauren Zinksulfatlösung mit Trimethylphenylammoniumkarbonat wie bei der Fällung mit Natriumkarbonat erhebliche Mengen von Schwefelsäure in den Niederschlag gehen. Dann wurde untersucht, wie groß der Ueberschuß an Ammoniumkarbonat bei Herstellung der ammoniakalischen Zinklösung in der üblichen Konzentration sein muß, damit die Trennung von Zink und Schwefelsäure quantitativ verläuft. Zu dem Zweck wurde eine Zinksulfatlösung, die wie bisher etwa 0,1 g Zn in 250 ccm enthielt, zunächst mit der eben genügenden Menge Trimethylphenylammoniumkarbonat gefällt, dann vorsichtig in der Kälte so viel 20 %ige Ammoniumkarbonatlösung zugesetzt, daß eben Lösung eintrat, und nunmehr zum Sieden erhitzt. Schon während des Anwärmens fiel, wie bei der Fällung mit Na_2CO_3 infolge von Hydrolyse ein großer Teil des Zinks aus und nach noch nicht halbstündigem Kochen konnte kein Ammoniumkarbonat mehr durch den Geruch wahrgenommen werden. Das Filtrat vom

Zinkniederschlag erwies sich als zinkfrei; dieser selbst gab nach dem Lösen in Salzsäure und Versetzen mit $BaCl_2$ nach einigen Minuten eine schwache Trübung von $BaSO_4$. Die angewandte Menge Ammoniumkarbonat genügte also nicht zur quantitativen Trennung. Bei einem zweiten Versuch wurde zunächst wie eben verfahren, während des Anwärmens wurde aber die entstehende Trübung durch weiteren Zusatz von Ammoniumkarbonat wieder in Lösung gebracht, derart, daß in den ersten Minuten nach Beginn des Siedens die Flüssigkeit klar blieb. Das Wegkochen des Ammoniumkarbonats nahm jetzt zwar $1—1^1/_2$ Stunden in Anspruch; darnach war aber nicht nur wie beim vorigen Versuch das Filtrat von Zink frei von diesem, sondern es war auch keine Spur von Schwefelsäure im Zinkniederschlag nachweisbar. Also nur das bei Siedehitze aus einer ammoniakalischen Lösung ausfallende basische Zinkkarbonat ist frei von Schwefelsäure.

b) Ausführung der quantitativen Fällung.

Die Arbeitsmethode bei der Ausführung der Zinkfällung ist derjenigen mit Natriumkarbonat völlig analog, und es kann daher auf diese verwiesen werden (s. S. 31). Erwähnenswert ist nur, daß auch die quartäre Base wie das Natrium teilweise mit in den Niederschlag geht: Ein geringer schwarzer Rückstand, der beim Wiederauflösen des ausgefallenen basischen Zinkkarbonats in Salpetersäure stets auf dem Filter verblieb, konnte nur durch Zersetzung eingeschlossener organischer Substanz entstanden sein.

Dagegen verlangt die Schwefelsäurebestimmung im Filtrat

eine abweichende Behandlung. Bei den ersten nach Hinz und Weber ausgeführten Bestimmungen trat bei der Fällung eine Schaumbildung auf der Flüssigkeit auf, welche beim Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter langsam verschwand; das Auswaschen nahm eine ungewöhnlich große Menge Waschwasser in Anspruch und als Endresultat ergaben sich viel zu hohe Werte. Die alkalische Reaktion des geglühten $BaSO_4$ bewies, daß der Niederschlag größere Mengen $BaCl_2$ eingeschlossen hatte.

Bei den späteren Versuchen wurde das $BaCl_2$ tropfenweise wie bei der Analyse einer reinen Schwefelsäurelösung[28] hinzugefügt und mit dieser Methode richtige Werte erhalten.

c) Analysenresultate.

Tabelle 5.

	ZnO	Diff. in %	$BaSO_4$		Diff. in %
theor. Werte	0,1339		0,5965		
Analyse I	0,1341 (+0,2)	+ 0,15	0,7013 (+ 104,8)	*)	+ 17,57
„ II	0,1341 (+0,2)	+ 0,15	0,6497 (+ 53,2)	*)	+ 8,92
„ III	0,1335 (—0,4)	— 0,30	0,5980 (+ 1,5)	**)	+ 0,25
„ IV	0,1336 (—0,3)	— 0,22	0,5959 (— 0,6)	**)	— 0,10
„ V	0,1342 (+0,3)	+ 0,22	0,5977 (+ 1,2)	**)	+ 0,20

28. Treadwell, Lehrb. der anal. Chemie, 4. Aufl. (1907) S. 354.

*Nach Hinz und Weber.

** Tropfenweise gefällt.

d) Bestimmung von Zink, Eisen und Schwefelsäure nebeneinander mit Hilfe von Trimethylphenylammoniumkarbonat.

Eine Lösung, welche in 250 ccm je etwa 0,1 g Zn und Eisen als $ZnSO_4$ bezw. $Fe_2(SO_4)_3$ (aus $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ durch Oxydation mit Br erhalten (s. S. 23)), sowie überschüssige Schwefelsäure enthielt, wurde siedend heiß mit einem großen Ueberschuß an Ammoniumkarbonat versetzt, der Niederschlag auf dem Wasserbade absitzen gelassen, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit einem kleinen Ueberschuß von Trimethylphenylammoniumkarbonat, berechnet auf die gesamte Schwefelsäuremenge, versetzt, zur Entfernung des Ammoniumkarbonats gekocht und der gebildete Zinkniederschlag zu dem ersten Niederschlage filtriert. Der im Becherglas verbliebene Rest wurde in einigen Tropfen Salzsäure gelöst, mit Trimethylphenylammoniumkarbonat gefällt und ebenfalls auf das Filter gebracht. Der gesamte Niederschlag mit Filter wurde nun im offenen Rosetiegel verbrannt, gelinde vor dem Gebläse geglüht und als $Fe_2O_3 + ZnO$ gewogen. Die Schwefelsäurefällung im Filtrat geschah wie vorher tropfenweise. Da Eisen leicht titrimetrisch bestimmt werden kann, ist hiermit eine Methode zur Bestimmung von Zn, Fe und H_2SO_4 nebeneinander gegeben. Die folgende Tabelle enthält die Analysenresultate.

Tabelle 6.

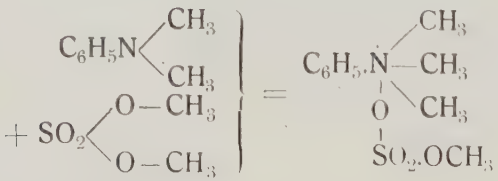
	$ZnO + Fe_2O_3$	Diff. in %	$BaSO_4$	Diff. in %
theor. Werte	0,2983		1,1233	
Analyse I	0,2990 (+0,7)	+ 0,23	1,1222 (−1,1)	− 0,10
„ II	0,2994 (+1,1)	+ 0,37	1,1285 (+5,2)	+ 0,46
„ III	0,2979 (−0,4)	− 0,13	1,1207 (−2,6)	− 0,23

e) Anhang.

1. Versuche zur Umwandlung des methylschwefelsauren Trimethylphenylammoniums in das Trimethylphenylammoniumkarbonat.

Von den beiden für die Anlagerung an Dimethylanilin in Frage kommenden Stoffen, Dimethylsulfat und Jodmethyl, ist der erstere der wohlfeilere, weshalb zunächst der Versuch gemacht wurde, über sein Additionsprodukt an Dimethylanilin zu dem Karbonat des Trimethylphenylammoniums zu gelangen.

Dimethylanilin und Dimethylsulfat vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in äquimolekularen Verhältnissen zu methylschwefelsaurem Trimethylphenylammonium:



Wegen der starken Wärmeentwicklung ist die eine Komponente in kleinen Portionen nach und nach zu der anderen

zu fügen, wobei man zweckmäßig das Dimethylanilin in geringem Ueberschuß anwendet, welcher nachher leicht mit Wasserdampf abgetrieben werden kann. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer festen Masse, welche aus heißem Wasser in schönen farblosen Prismen kristallisiert. Der Versuch, auch die zweite Methylgruppe des Dimethylsulfats mit Dimethylanilin in Reaktion zu bringen, wobei das Trimethylphenylammoniumsulfat entstehen müßte,

$$C_6H_5.N(CH_3)_3.O.SO_2OCH_3 + C_6H_5N(CH_3)_2 = (C_6H_5.N(CH_3)_3)_2SO_4,$$

mißlang. Nach vierstündigem Erhitzen des Gemisches auf den Siedepunkt des Dimethylanilins (192°) am Rückflußkühler war keine Reaktion eingetreten.

Es wurde nunmehr versucht, das methylschwefelsaure Salz zu verseifen, wodurch man ebenfalls zu dem Sulfat gelangen muß, welches durch Umsetzung mit Barythydrat und Sättigung der so entstandenen freien Base mit Kohlensäure in das Karbonat überführbar ist. Hierbei erwies sich aber das methylschwefelsaure Salz als außerordentlich beständig gegen Säuren wie gegen Alkalien; weder durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure noch mit Barythydrat war eine nennenswerte Verseifung zu erreichen, ja selbst vierstündiges Erhitzen des trockenen Salzes mit Barythydrat auf 200 220° (Kupfertiegel) führte zu keinem Resultat. Die Versuche wurden hiermit vorläufig abgebrochen, ohne daß der Verfasser die Idee endgültig fallen lassen möchte, namentlich in Hinblick auf den Vorzug der Billigkeit, den diese Darstellungsmethode der quar-

tären Basen vor der gewöhnlichen aus den Jodiden mit Silberoxyd hat.

2. Umwandlung des Trimethylphenylammoniumjodids in das Karbonat mittelst Silberkarbonats.

Ebenso leicht wie Dimethylsulfat reagiert Jodmethyl mit Dimethylanilin unter Bildung von Trimethylphenylammoniumjodid, einer Substanz, die bereits von Lauth[29] dargestellt worden ist. Wegen des niedrigen Siedepunktes des Jodmethyls muß es in ganz kleinen Mengen unter gelegentlicher Wasserkühlung zu dem Dimethylanilin gefügt werden. Von dem letzteren wendet man am besten die doppelte der theoretisch erforderlichen Menge an, weil sonst gegen Ende der Reaktion das Ganze erstarrt und die letzten Anteile schwierig in Reaktion zu bringen sind. Der Ueberschuß an Dimethylanilin wird nach dem Lösen des Reaktionsproduktes in heißem Wasser im Scheidetrichter abgehoben. Die Umwandlung des Jodids in das Karbonat durch doppelte Umsetzung mit frisch gefälltem Silberkarbonat erfolgt ebenso glatt wie die Bildung der freien Base mit Silberoxyd, welche ebenfalls von Lauth beschrieben ist. Bei dieser Umsetzung wurde etwas weniger als die theoretische Menge an Silberkarbonat angewandt, da die Anwesenheit von Jodid im Karbonat hier nicht störend wirkt, wohl aber die Gegenwart von Silber.

29. Bull. Soc. chim. Paris 7, 448 (1867).

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

Es wurde:

1. eine neue quantitative Fällungsmethode für Aluminium, Chrom und Eisen aufgefunden, welche mit Einschränkungen auch zur Trennung dieser Metalle von Mangan brauchbar ist;
2. die quantitative Fällung des dreiwertigen Eisens mit Hydrazinhydrat studiert und als sehr geeignet zur gravimetrischen Bestimmung des Eisens und für seine Trennung von Schwefelsäure nachgewiesen;
3. eine allgemeine quantitative Methode zur Fällung von Metallen aus ihren Metallammoniakverbindungen beschrieben, welche die Trennung dieser Metalle von Schwefelsäure ermöglicht, speziell für Zink ausgearbeitet und zur gleichzeitigen Bestimmung von Zink, Eisen und Schwefelsäure angewandt wurde, und im Zusammenhange damit wurden
4. die organischen quartären Basen in die analytische Chemie eingeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Privatdozenten Dr. A. Stähler hier meinen herzlichen Dank auszusprechen, und zwar sowohl für die Anregung zu der Hydrazinfällung und zur Fortführung meiner Fällungsversuche mit Nitriten, wie für die freundliche Unterstützung, die ich von ihm während meiner Arbeit erfuhr.

Auch Herrn Geheimat Prof. Dr. E. Fischer sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. S. Gabriel möchte ich an dieser Stelle für das mir bewiesene Wohlwollen aufrichtig danken.

Lebenslauf.

Am 15. November 1885 bin ich, Erik Schirm, als Sohn des Landschaftsmalers Carl C. Schirm und seiner Ehefrau Gunhild, geb. Gude, zu Breslau geboren, wo mein Vater dem Meisteratelier am Museum vorstand. Ich bin evangelischer Konfession. Nach unserer Uebersiedlung nach Berlin besuchte ich von Michaelis 1892 ab die Privatschule von Vogler, von wo ich Ostern 1898 auf das Bismarck-Gymnasium zu Berlin-Wilmersdorf überging, das ich Michaelis 1904 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Unmittelbar darauf bezog ich die Universität Berlin, der ich ununterbrochen bis Ostern 1910 als Studierender der Chemie angehört habe. Während meiner gesamten Studienzeit arbeitete ich zunächst halbtägig, dann ganztägig im Chemischen Universitätsinstitut, und war dort im Sommersemester 1906 Famulus und im darauffolgenden Wintersemester Hilfsassistent. Im Sommer 1908 bestand ich das Verbandsexamen. Ich beschloss meine Studien mit der vorliegenden, im Winter 1908/09 begonnenen und nach Unterbrechungen im Winter 1909/10 beendeten Dissertation.

Die Promotionsprüfung fand am 14. Juli 1910 statt. Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Dozenten und Professoren der Berliner Universität:

Aschkinaß †, Blasius, Börnstein, Claisen, O. Diels, Döring, E. Fischer, F. Fischer, Gabriel, Krigar-Menzel, Pschorr, Riehl, Wichelhaus.

Ihnen allen sage ich hiermit meinen besten Dank.